

519,999

Rec'd PCT/PTC 05 JAN 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. Januar 2004 (29.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/008856 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A01N 43/32 //**
(A01N 43/32, 47:12)

Randall, Even [US/DE]; Birkenweg 3, 67283 Obrigheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/006891

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).(22) Internationales Anmelddatum:
30. Juni 2003 (30.06.2003)(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(25) Einreichungssprache: Deutsch
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
(30) Angaben zur Priorität:
102 33 520.6 23. Juli 2002 (23.07.2002) DE(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]**; 67056 Ludwigshafen (DE).

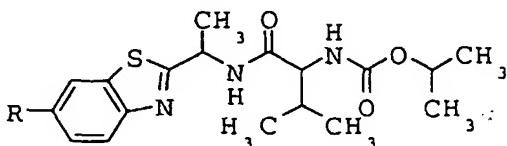
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

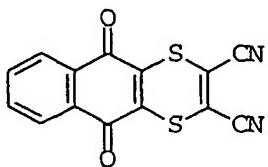
(54) Title: FUNGICIDAL MIXTURES

(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN



(I)

(57) Abstract: The invention relates to fungicide mixtures containing a synergically active quantity of A) at least one valinamide derivative of formula (I) wherein R is halogen, and B) a compound of formula (II). Said invention also relates to methods for fighting harmful mushrooms by the mixtures of said compounds (I) and (II) and to the use of the compounds for producing said mixtures.



(II)

(57) Zusammenfassung: Fungizide Mischungen, enthaltend A) mindestens ein Valinamidderivat der Formel (I), in der R Halogen bedeutet, und B) die Verbindung der Formel (II) in einer synergistisch wirksamen Menge, Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II und die Verwendung der Verbindungen I und II zur Herstellung derartiger Mischungen.

WO 2004/008856 A1

Fungizide Mischungen

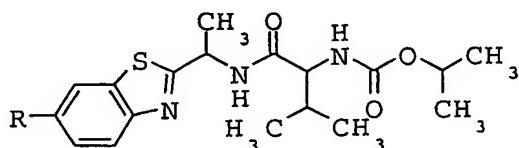
Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, enthaltend

A) mindestens ein Valinamidderivat der Formel I

10



I

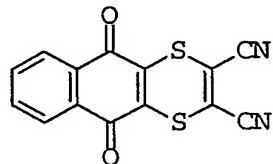
15

in der R Halogen bedeutet,

und

B) die Verbindung der Formel II

20



II

25

in einer synergistisch wirksamen Menge.

Außerdem betrifft die Erfindung Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I und II und die Verwendung der Verbindungen I und II zur Herstellung derartiger Mischungen.

Die Verbindungen der Formel I, ihre Herstellung und ihre Wirkung gegen Schadpilze sind in JP-A 09/323 984 beschrieben.

35 Die Verbindung II, (common name: dithianon) sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind ebenfalls aus der Literatur bekannt [vgl. GB-A 857 383].

Aus EP-A 610 764 sind fungizide Mischungen von bestimmten phenyl-substituierten Valinamiden mit u. a. Dithianon bekannt.

Ihre Wirkung, insbesondere die Dauerwirkung, ist jedoch in vielen Fällen nicht zufriedenstellend.

45 Im Hinblick auf eine Senkung der Aufwandmengen und eine Verbreiterung des Wirkungsspektrums der bekannten Verbindungen lagen der vorliegenden Erfindungen Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei

vorringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung, insbesondere eine verbesserte Dauerwirkung, gegen Schadpilze zeigen (synergistische Mischungen).

5 Demgemäß wurden die eingangs definierten Mischungen gefunden. Es wurde außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindungen I und II oder bei Anwendung der Verbindungen I und II nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen als mit den Einzelverbindungen.

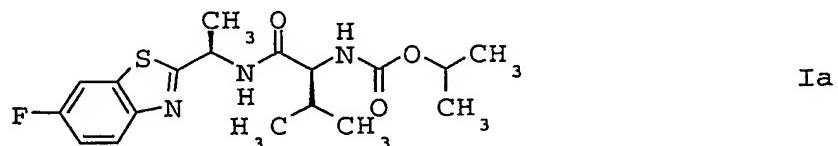
10

In Formel I bedeutet R ein Halogenatom, wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod, insbesondere Fluor.

Die Erfindung betrifft sämtliche Stereoisomere der Formel I. Bevorzugt ist das R,S-Isomere.

Für die erfindungsgemäßen Mischungen wird die Verbindung Ia (common name: benthiavalicarb) besonders bevorzugt.

20



25 Üblicherweise setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man je nach Bedarf weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder andere Schädlinge wie Insekten, Spinnentiere oder Nematoden, oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

30

Die Mischungen der Verbindungen I und II bzw. die gleichzeitige gemeinsame oder getrennte Verwendung der Verbindungen I und II zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der

35 Klasse der Ascomyceten, Deuteromyceten, Oomyceten und Basidiomyceten, aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen und Kürbisgewächse), Obstpflanzen, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr und einer Vielzahl von Samen.

40 Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen, *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln, *Uncinula necator* an Reben, *Venturia inaequalis* (Schorf) an Äp-

feln, *Septoria tritici* an Weizen, *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, *Cercospora arachidicola* an Erdnüssen, *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten, *Pseudoperonospora*-Arten an Kürbisgewächsen und Hopfen,

5 *Plasmopara viticola* und *Phomopsis viticula* an Reben, *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst sowie *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten.

Die Verbindungen I und II können gleichzeitig gemeinsam oder getrennt oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihen-
10 folge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Die Verbindungen I und II werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 1:100 bis 10:1, vorzugsweise 1:20 bis 5:1, ins-
15 besondere 1:15 bis 2:1 angewandt.

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen je nach Art des gewünschten Effekts für die Verbindungen I bei 5 g/ha bis 500 g/ha, vorzugsweise 50 bis 500 g/ha, insbesondere 50 bis 200
20 g/ha.

Die Aufwandmengen für die Verbindung II liegen entsprechend in der Regel bei 5 bis 2000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 1000 g/ha, insbesondere 50 bis 750 g/ha.

25 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,001 bis 1 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 g/kg, insbesondere 0,01 bis 0,1 g/kg verwendet.

30 Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen I und II oder der Mischungen aus den Verbindungen I und II durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem
35 Auflaufen der Pflanzen.

Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindungen I und II können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form
40 von hochprozentigen wässrigen, ölichen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in
45 jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Zugabe von Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen. Den Formulierungen werden üblicherweise inerte Zusatzstoffe wie Emulgiermittel oder Dispergiermittel beigemischt.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfonierte Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkohol-ethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der Verbindungen I und II oder der Mischung aus den Verbindungen I und II mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogengranulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.

Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise Mineralerde wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Kalzium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I und II bzw. der Mischung aus den Verbindungen I und II. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 % bis 100 %, vorzugsweise 45 95 % bis 100 % (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

Die Verbindungen I und II bzw. die Mischungen oder die entsprechenden Formulierungen werden angewendet, indem man die Schadpilze, die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Ausbringung, behandelt. Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

Beispiele für solche Zubereitungen, welche die Wirkstoffe enthalten, sind:

- I. eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 10 Gew.-Teilen N-Methylpyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleinstter Tropfen geeignet ist;
- II. eine Mischung aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 80 Gew.-Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl; durch feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine Dispersion;
- III. eine wässrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;
- IV. eine wässrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraktion vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;
- V. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutylnaphthalin-1-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel; durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe;
- VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin; dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;
- VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprührt wurde; diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine gute Haftfähigkeit;

6

- VIII. eine stabile wässrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfon-säure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden kann;
- IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfon-säure-Harnstoff-Formaldehydkondensates und 88 Gew.-Teilen eines paraffini-schen Mineralöls.

Die fungizide Wirkung der Verbindung und der Mischungen lässt sich durch folgende Versuche zeigen:

15 Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als eine Stamm-lösung aufbereitet mit 0,25 Gew.-% Wirkstoff in Aceton oder DMSO. Dieser Lösung wurde 1 Gew.-% Emulgator Uniperol® (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter 20 Alkylphenole) zugesetzt und entsprechend der gewünschten Konzen-tration mit Wasser verdünnt.

Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen Blatt-flächen in Prozent. Diese Prozent-Werte werden in Wirkungsgrade 25 umgerechnet.

Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot wie folgt be-rechnet:

30
$$W = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$

α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und

35 β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandel-ten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 weisen die behandelten Pflanzen keinen 40 Befall auf.

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen werden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermit-telt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Colby Formel:

$$E = x + y - x \cdot y / 100$$

5 E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der
unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den
Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b

x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten
10 Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration
a

y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten
Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration
15 b

Anwendungsbeispiel 1: Wirksamkeit gegen die Krautfäule an Tomaten
verursacht durch *Phytophthora infestans*

20 Blätter von Topfpflanzen der Sorte "Große Fleischtomate St.
Pierre" wurden mit einer wässriger Suspension in der unten ange-
gebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am
folgenden Tag wurden die Blätter mit einer kalten wässrigen Zoo-
sporenaufschwemmung von *Phytophthora infestans* mit einer Dichte
25 von $0,25 \times 10^6$ Sporen/ml infiziert. Anschließend wurden die Pflan-
zen in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei Temperaturen zwi-
schen 18 und 20°C aufgestellt. Nach 6 Tagen hatte sich die Kraut-
fäule auf den unbehandelten, jedoch infizierten Kontrollpflanzen
so stark entwickelt, dass der Befall visuell in % ermittelt wer-
30 den konnte.

Tabelle A - Einzelwirkstoffe

Beispiel	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
1	Kontrolle (unbehandelt)	(90 % Befall)	0
2	Ia (Benthiavalicarb)	3	89
		1,5	83
		0,75	78
		0,375	67
		0,19	56
3	II (Dithianon)	7,5	0
		3,75	0
		1,9	0

Tabelle B - erfindungsgemäße Kombinationen

Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
5 4	Ia + II 0,75 + 7,5 ppm 1 : 10	100	78
10 5	Ia + II 0,375 + 3,75 ppm 1 : 10	100	67
15 6	Ia + II 0,19 + 1,9 ppm 1 : 10	100	56
7	Ia + II 1,5 + 1,9 ppm 1 : 1,25	100	83
8	Ia + II 3 + 1,9 ppm 1,6 : 1	100	89

20 *) berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

Anwendungsbeispiel 2: Dauerwirkung gegen Rebenperonospora verursacht durch *Plasmopara viticola*

25 Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Um die Dauerwirkung der Substanzen beurteilen zu können, wurden die Pflanzen nach dem Antrocknen des Spritzbelages für 3 Tage im Gewächshaus aufgestellt. Erst dann wurden die Blätter mit einer wässrigen Zoosporenaufschwemmung von
30 *Plasmopara viticola* inkuliert. Danach wurden die Reben zunächst für 48 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend für 5 Tage im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen zur
35 Beschleunigung des Sporangienträgerausbruchs abermals für 16 Stunden in eine feuchte Kammer gestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blattunterseiten visuell ermittelt.

Tabelle C - Einzelwirkstoffe

Beispiel	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe [ppm]	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
9	Kontrolle (unbehandelt)	(96 % Befall)	0
10	Ia (Benthiavalicarb)	3 1,5 0,375 0,19	84 79 58 48
11	II (Dithianon)	3,75 1,9	58 48

Tabelle D - erfindungsgemäße Kombinationen

Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
12	Ia + II 0,375 + 3,75 ppm 1 : 10	90	82
13	Ia + II 0,19 + 1,9 ppm 1 : 10	84	73
14	Ia + II 1,5 + 1,9 ppm 1 : 1,25	100	73
15	Ia + II 3 + 1,9 ppm 1,6 : 1	100	92

30 *) berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

Aus den Ergebnissen der Versuche geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist, als nach der Colby-Formel vorausberechnet.

35

40

45

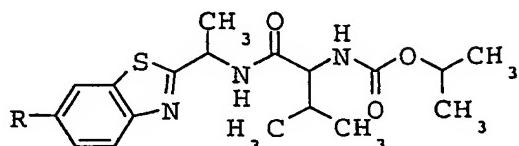
Patentansprüche

1. Fungizide Mischungen, enthaltend

5

A) mindestens ein Valinamidderivat der Formel I

10



I

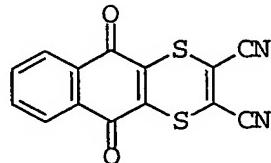
in der R Halogen bedeutet,

und

15

B) die Verbindung der Formel II

20



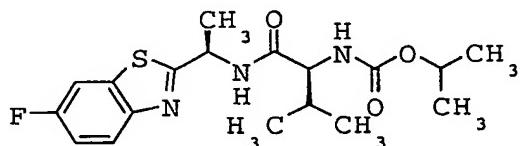
II

in einer synergistisch wirksamen Menge.

25

2. Fungizide Mischungen nach den Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Valinamidderivat I die Verbindung Ia

30



Ia

enthalten ist.

35

3. Fungizide Mischungen nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis der Verbindung I zu der Verbindung II 10:1 bis 1:100 ist.

4. Fungizides Mittel, enthaltend einen festen oder flüssigen Trägerstoff und eine Mischung gemäß Anspruch 1.

40 5.

Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer Verbindung der Formel I und der Verbindung der Formel II gemäß Anspruch 1 behandelt.

45

11

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit 5 bis 500 g/ha einer Verbindung I gemäß Anspruch 1 behandelt.
- 5
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit 5 bis 2000 g/ha der Verbindung II gemäß Anspruch 1 behandelt.
- 10
8. Verwendung der Verbindungen der Formeln I und II gemäß Anspruch 1 zur Herstellung einer Mischung gemäß Anspruch 1.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/06891

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A01N43/32 // (A01N43/32, 47:12)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data, CAB Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01 44215 A (KRUEGER BERND WIELAND ; GAYER HERBERT (DE); ASSMANN LUTZ (DE); BAYE) 21 June 2001 (2001-06-21) page 2, line 4 -page 22, line 7 page 40, line 16 -page 41, line 19 page 44, line 11 -page 45, line 15	1-8
Y	WO 01 62083 A (BASF AG) 30 August 2001 (2001-08-30) page 1, line 6 -page 2, line 25 page 3, line 1 - line 32 page 7, line 14 page 7, line 32 -page 8, line 31 page 9, line 3 - line 27	1-8
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *'A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *'E* earlier document but published on or after the International filing date
- *'L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *'O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *'P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *'T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *'X* document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *'Y* document of particular relevance; the claimed Invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

28 October 2003

Date of mailing of the International search report

07/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lamers, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No
PCT/EP 03/06891

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 610 764 A (BAYER AG) 17 August 1994 (1994-08-17) cited in the application page 2, line 12 - line 28 page 4, line 33 - line 43 page 7, line 29 - line 31 page 7, line 51 -page 8, line 7 page 9, line 5 - line 8 page 10, line 20 - line 21 page 11, line 33 - line 41 page 13, line 55 -page 14, line 24 -----	1-8
A	EP 1 028 125 A (ISAGRO RICERCA SRL) 16 August 2000 (2000-08-16) page 2, line 47 -page 3, line 6 page 3, line 48 - line 52 page 4, line 31 page 13, line 25 -page 14, line 58 claim 15 -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/06891

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
WO 0144215	A	21-06-2001	DE AT AU BR CA CN CZ DE WO EP HU JP TR US	10021412 A1 243933 T 2164101 A 0016336 A 2393988 A1 1409596 T 20022079 A3 50002776 D1 0144215 A2 1239733 A2 0203563 A2 2003516979 T 200201544 T2 2003105146 A1		21-06-2001 15-07-2003 25-06-2001 27-08-2002 21-06-2001 09-04-2003 16-10-2002 07-08-2003 21-06-2001 18-09-2002 28-02-2003 20-05-2003 21-11-2002 05-06-2003
WO 0162083	A	30-08-2001	AU CA CN CZ WO HU SK US	4241401 A 2400221 A1 1406109 T 20022836 A3 0162083 A2 0204516 A2 12122002 A3 2002065313 A1		03-09-2001 30-08-2001 26-03-2003 13-11-2002 30-08-2001 28-05-2003 01-04-2003 30-05-2002
EP 0610764	A	17-08-1994	DE BR CN CN DE EP ES GR HU IL JP PL RU US US US US US US ZA	4304172 A1 9400484 A 1329828 A 1091238 A ,B 59408221 D1 0610764 A1 2133426 T3 3030458 T3 66297 A2 108603 A 6247810 A 302198 A1 2176449 C2 6057363 A 2002173542 A1 5491165 A 6245772 B1 5650423 A 2001006964 A1 5776976 A 9400947 A		25-08-1994 27-09-1994 09-01-2002 31-08-1994 17-06-1999 17-08-1994 16-09-1999 29-10-1999 28-11-1994 16-07-2000 06-09-1994 22-08-1994 10-12-2001 02-05-2000 21-11-2002 13-02-1996 12-06-2001 22-07-1997 05-07-2001 07-07-1998 25-08-1994
EP 1028125	A	16-08-2000	IT AU AU BR EP JP NZ US	MI982583 A1 756519 B2 6062899 A 9905751 A 1028125 A1 2000198797 A 501346 A 6448228 B1		30-05-2000 16-01-2003 01-06-2000 29-08-2000 16-08-2000 18-07-2000 27-10-2000 10-09-2002

INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/06891

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A01N43/32 // (A01N43/32, 47:12)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data, CAB Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 01 44215 A (KRUEGER BERND WIELAND ; GAYER HERBERT (DE); ASSMANN LUTZ (DE); BAYE) 21. Juni 2001 (2001-06-21) Seite 2, Zeile 4 - Seite 22, Zeile 7 Seite 40, Zeile 16 - Seite 41, Zeile 19 Seite 44, Zeile 11 - Seite 45, Zeile 15 ----	1-8
Y	WO 01 62083 A (BASF AG) 30. August 2001 (2001-08-30) Seite 1, Zeile 6 - Seite 2, Zeile 25 Seite 3, Zeile 1 - Zeile 32 Seite 7, Zeile 14 Seite 7, Zeile 32 - Seite 8, Zeile 31 Seite 9, Zeile 3 - Zeile 27 ----	1-8 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

28. Oktober 2003

07/11/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lamers, W

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Inventar-Nr. des Aktenzeichen
PCT/EP 03/06891

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 610 764 A (BAYER AG) 17. August 1994 (1994-08-17) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 12 - Zeile 28 Seite 4, Zeile 33 - Zeile 43 Seite 7, Zeile 29 - Zeile 31 Seite 7, Zeile 51 -Seite 8, Zeile 7 Seite 9, Zeile 5 - Zeile 8 Seite 10, Zeile 20 - Zeile 21 Seite 11, Zeile 33 - Zeile 41 Seite 13, Zeile 55 -Seite 14, Zeile 24 ----	1-8
A	EP 1 028 125 A (ISAGRO RICERCA SRL) 16. August 2000 (2000-08-16) Seite 2, Zeile 47 -Seite 3, Zeile 6 Seite 3, Zeile 48 - Zeile 52 Seite 4, Zeile 31 Seite 13, Zeile 25 -Seite 14, Zeile 58 Anspruch 15 -----	1-8

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/06891

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0144215	A	21-06-2001	DE 10021412 A1 AT 243933 T AU 2164101 A BR 0016336 A CA 2393988 A1 CN 1409596 T CZ 20022079 A3 DE 50002776 D1 WO 0144215 A2 EP 1239733 A2 HU 0203563 A2 JP 2003516979 T TR 200201544 T2 US 2003105146 A1		21-06-2001 15-07-2003 25-06-2001 27-08-2002 21-06-2001 09-04-2003 16-10-2002 07-08-2003 21-06-2001 18-09-2002 28-02-2003 20-05-2003 21-11-2002 05-06-2003
WO 0162083	A	30-08-2001	AU 4241401 A CA 2400221 A1 CN 1406109 T CZ 20022836 A3 WO 0162083 A2 HU 0204516 A2 SK 12122002 A3 US 2002065313 A1		03-09-2001 30-08-2001 26-03-2003 13-11-2002 30-08-2001 28-05-2003 01-04-2003 30-05-2002
EP 0610764	A	17-08-1994	DE 4304172 A1 BR 9400484 A CN 1329828 A CN 1091238 A ,B DE 59408221 D1 EP 0610764 A1 ES 2133426 T3 GR 3030458 T3 HU 66297 A2 IL 108603 A JP 6247810 A PL 302198 A1 RU 2176449 C2 US 6057363 A US 2002173542 A1 US 5491165 A US 6245772 B1 US 5650423 A US 2001006964 A1 US 5776976 A ZA 9400947 A		25-08-1994 27-09-1994 09-01-2002 31-08-1994 17-06-1999 17-08-1994 16-09-1999 29-10-1999 28-11-1994 16-07-2000 06-09-1994 22-08-1994 10-12-2001 02-05-2000 21-11-2002 13-02-1996 12-06-2001 22-07-1997 05-07-2001 07-07-1998 25-08-1994
EP 1028125	A	16-08-2000	IT MI982583 A1 AU 756519 B2 AU 6062899 A BR 9905751 A EP 1028125 A1 JP 2000198797 A NZ 501346 A US 6448228 B1		30-05-2000 16-01-2003 01-06-2000 29-08-2000 16-08-2000 18-07-2000 27-10-2000 10-09-2002